

生物过程中的铁同位素地球化学行为及应用

孙 剑, 朱祥坤, 李世珍

(中国地质科学院 地质研究所 大陆构造与动力学国家重点实验室, 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

摘 要: 铁是生物必需的营养元素, 并且生物圈与岩石圈、水圈、大气圈密切联系。因此, 了解生物过程的铁同位素地球化学行为, 对于示踪铁元素在生物圈内部体系的迁移和循环, 以及运用铁同位素示踪生物圈和岩石圈、水圈之间的相互作用都具有重要意义。本文对不同生物体的铁同位素组成特征以及不同生物过程的铁同位素地球化学行为进行了总结。结果表明, 生物倾向于优先吸收铁的轻同位素, 而且在食物链中随着级别的升高, 这种情况越明显。生物诱发过程(包括异化铁还原作用和细菌氧化作用)中, 铁只是提供或接受电子, 并没有真正进入生物细胞体内, 这些过程所产生的铁同位素分馏值和无生物参与氧化还原过程产生的铁同位素分馏值相同。生物(包括微生物、植物、动物和人)吸收过程中, 铁进入生物体细胞内, 这些过程的铁同位素分馏主要受氧化还原作用所控制。铁同位素在生物学、医学等领域具有很大的应用潜力, 有可能会成为这些领域新的示踪工具。

关键词: 铁同位素; 生物诱导过程; 生物吸收过程; 潜在应用

中图分类号: P597+.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)05-0777-08

Fe isotope biogeochemistry and its applications

SUN Jian, ZHU Xiang-kun and LI Shi-zhen

(MLR Key Laboratory of Isotope Geology, State Key Laboratory of Continental Dynamics, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: It is known that Fe is essential for life. Moreover, that the biosphere interacts with the lithosphere, hydrosphere and atmosphere, and biological action plays critical roles in the evolution of the Earth. Therefore, it is of significance to understand Fe isotope behavior during biological processes. In this paper, the authors summarize the Fe isotope compositions of various types of organism, and Fe isotope fractionation during biological activities. It is shown that organism takes up light isotopes preferentially, and the isotope fractionation occurs stepwise along the biological pathways. During the biologically induced processes (including Dissimilatory Iron Reduction and bacterial Fe oxidation), Fe actually does not enter the cell. The values of Fe isotope fractionation of these processes are consistent with those for non-biological reduction-oxidation. During biologically controlled processes (including microorganism, plants, animals and human beings), Fe does enter the cell. The Fe isotope fractionation during these processes is mainly controlled by the redox state of Fe. Fe isotopes have great potential applications in biology and medical science, and are likely to be a new tracer in these research fields.

Key words: Fe isotopes; biological induced processes; biological controlled processes; potential application

铁同位素曾被认为是“独特的生物活动示踪剂”, 用来指示远古的或地外的生命活动事件(Beard and Johnson, 1999), 即认为只有生物作用才能使铁同位素发生分馏。虽然目前已经清楚地证明, 铁同

收稿日期: 2015-04-02; 修订日期: 2015-08-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41430104, 41203005, 41403009)

作者简介: 孙 剑(1986-), 男, 汉族, 博士, 助理研究员, 从事同位素地球化学研究, E-mail: sunjiantc@163.com。

位素在无机过程中也可以发生明显的分馏(Anbar *et al.*, 2000; Zhu *et al.*, 2002),但生物的铁同位素地球化学研究仍然具有很重要的意义。

铁是生物必需的营养元素。例如,铁氧化细菌通过氧化 Fe^{2+} 发生代谢作用,获取生长所需能量(Benz *et al.*, 1998; Edwards *et al.*, 2000)。铁是植物的必需营养元素,在植物生长发育过程中有重要的功能。叶绿素的合成、呼吸作用以及植物体内的氧化还原反应和电子传递都需要铁的参与,主要是以植物铁蛋白、细胞色素、铁硫蛋白等形式存在(Marschner, 1995)。对于高等动物和人,铁元素参与血红蛋白、细胞色素及各种酶的合成,在血液中起运输氧和营养物质的作用,是生命活动的必需元素(Bullen and Walczyk, 2009)。从最低等的生物到高等生物,从地质时代最早的生物到近代生物,都与铁有着密切联系。

同时,生物圈与岩石圈、水圈、大气圈之间有着密切联系,它们之间如何发生相互作用一直是人们非常感兴趣的课题。有学者也已意识到,生物在成矿作用、风化作用、气候变化等方面发挥着重要作用(Martin, 1990; Akai *et al.*, 1999; Ledin, 2000)。

因此,了解生物过程铁同位素地球化学行为,对于示踪铁元素在生物圈内部体系的迁移和循环,以及运用铁同位素示踪生物圈和岩石圈、水圈之间的相互作用都具有重要意义。

1 生物的铁同位素组成

相对于国际标准物质 IRMM-014(本文中所有铁同位素数据均以此为标准),硅酸盐地球的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值在 0‰ 附近,而自然界中生物体的各种器官或细胞的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围约为 $-3.5\text{‰} \sim 0\text{‰}$ (图 1)。其中,浮游生物的铁同位素变化范围为 $-0.39\text{‰} \sim -0.05\text{‰}$,平均值为 $-0.24\text{‰} \pm 0.21\text{‰}$ ($n=12$);机理 II 植物(小米、玉米、水稻等)的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $-1.19\text{‰} \sim 0.39\text{‰}$,平均值为 $-0.07\text{‰} \pm 0.67\text{‰}$ ($n=38$);机理 I 植物(大豆、土豆、菠菜等)的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $-1.64\text{‰} \sim -0.08\text{‰}$,平均值为 $-0.71\text{‰} \pm 0.82\text{‰}$ ($n=82$);动物的器官、肉、血红蛋白等的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $-3.35\text{‰} \sim -0.18\text{‰}$,平均值为 $-1.97\text{‰} \pm 1.55\text{‰}$ ($n=24$);人的血液、肝脏、尿、头发等 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $-3.56\text{‰} \sim -0.2\text{‰}$,平均值为 $-2.45\text{‰} \pm 1.26\text{‰}$ ($n=72$)。总体上,生物倾

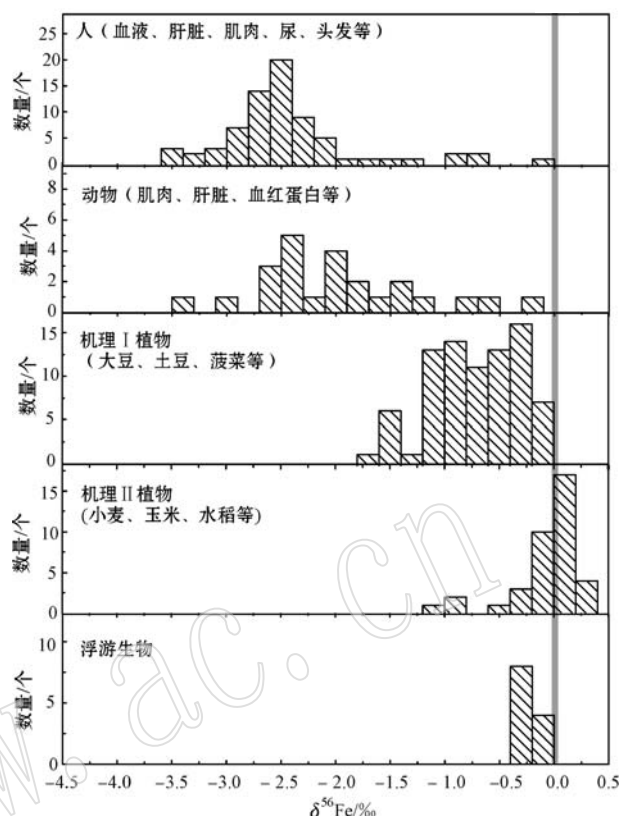


图 1 不同生物体的铁同位素组成(数据来源: Walczyk and Blanckenburg, 2002; Zhu *et al.*, 2002; Bergquist and Boyle, 2006; Guelke and von Blanckenburg, 2007; von Blanckenburg *et al.*, 2013)

Fig. 1 Fe isotope variation for different types of organism (data sources: Walczyk and Blanckenburg, 2002; Zhu *et al.*, 2002; Bergquist and Boyle, 2006; Guelke and von Blanckenburg, 2007; von Blanckenburg *et al.*, 2013)

向于优先吸收轻的铁同位素,而且在食物链中随着级别的升高,这种情况越明显。

2 生物诱发过程的铁同位素地球化学行为

生物诱发过程(biologically induced process)是指生物参与了铁的化学反应,但是这一反应在生物体外进行,铁并没有进入生物体内。

2.1 异化铁还原过程中的铁同位素分馏

异化铁还原作用(dissimilatory iron reduction, DIR)广泛存在于还原性的沉积物、土壤和地层中,并且有可能是地球上最早的微生物代谢形式(Vargas *et al.*, 1998; Thamdrup, 2000)。异化铁还原细菌

通过代谢作用,将 Fe(III) 氧化物还原成 Fe(II) ,同时使有机物或 H_2 氧化。异化 Fe(III) 还原过程中, Fe(III) 氧化物为电子受体,还原产物 Fe(II) 积聚于细胞外,不作为细胞成分进入胞内(Lovley *et al.*, 2004)。

有研究表明,不同细菌使赤铁矿或针铁矿中 Fe(III) 还原成 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 的生物异化还原过程可以产生明显的铁同位素分馏(Beard and Johnson, 1999; Beard, *et al.* 2003; Icopini *et al.*, 2004; Crosby *et al.*, 2005, 2007; Johnson *et al.*, 2005; Tangelos *et al.*, 2010; Percak-Dennett *et al.*, 2011)。异化铁还原过程中,溶液中的部分 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 被吸吸附到 Fe(III) 氧化物表面 $[\text{Fe(II)}_{\text{sorb}}]$,随后发生电子迁移和 $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$ 原子交换,在 Fe(III) 氧化物表面形成一层反应层 $[\text{Fe(III)}_{\text{reac}}]$ 。其中,反应层 $\text{Fe(III)}_{\text{reac}}$ 相对原始 Fe(III) 氧化物富集铁的重同位素,与之平衡的是, $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 相对原始 Fe(III) 氧化物富集铁的轻同位素; $\text{Fe(III)}_{\text{reac}}$ 和 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏值 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{reac}}-\text{Fe(II)}_{\text{aq}}}$ 始终为 $\sim 3\text{‰}$ (图 2, Crosby *et al.*, 2005, 2007)。

研究还发现, $\text{Fe(III)}_{\text{reac}}$ 和 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 之间的平衡铁同位素分馏值与 Fe(III) 氧化物组成(赤铁矿或针铁矿)或细菌种类无关,表明异化铁还原过程铁同位素分馏机制是相同的。同时,异化铁还原过程 $\text{Fe(III)}_{\text{reac}}$ 和 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏值与无生物参与下 Fe(III) 氧化物和 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏值相同 $[\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{reac}}-\text{Fe(II)}_{\text{aq}}} \approx 3\text{‰}]$ 。因此,异化铁还原过程实质上是一种生物诱发过程,铁 $[\text{Fe(III)}]$ 只是接受电子,并没有真正进入细菌体内,细菌只是起到了使 $\text{Fe(III)}_{\text{reac}}$ 和 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 发生电子迁移和原子交换的催化作用,不改变 Fe(III) 氧化物和 Fe(II) 之间的铁同位素平衡分馏值。

2.2 细菌氧化过程中的铁同位素分馏

Fe(II) 在有氧环境下可以被氧化,在贫氧和缺氧环境中可以被铁氧化细菌氧化,铁氧化细菌通过这一作用获取生长所需的能量。例如,化能型铁氧化细菌可以在中酸性条件下氧化 Fe(II) 并还原硝酸盐;光能型铁氧化细菌在光照条件下氧化 Fe(II) 并固定 CO_2 合成细胞有机物;这一作用主要发生于细胞外周质中和细胞膜上,未见发生于细胞内(Benz *et al.*, 1998; Edwards *et al.*, 2000)。细菌铁氧化作用可能在前寒武纪或现代贫氧环境(地下水、深部土壤等)大量发育。

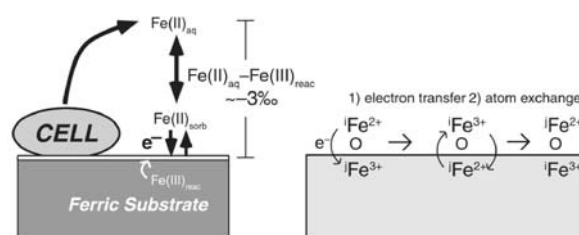


图 2 异化铁还原过程中原子-电子交换导致的铁同位素分馏机制示意图(引自 Crosby *et al.*, 2007)

Fig. 2 Mechanism of Fe isotope fractionation during DIR through coupled atom and electron exchange (after Crosby *et al.*, 2007)

左图显示三价铁物质(赤铁矿或针铁矿)在细菌参与下发生还原反应。溶液中的部分 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 被吸吸附到 Fe(III) 氧化物表面 $[\text{Fe(II)}_{\text{sorb}}]$,随后发生电子迁移和 $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$ 原子交换,在 Fe(III) 氧化物表面形成一层反应层 $[\text{Fe(III)}_{\text{reac}}]$ 。其中, $\text{Fe(III)}_{\text{reac}}$ 相对原始 Fe(III) 氧化物富集铁的重同位素,与之平衡的是, $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 相对原始 Fe(III) 氧化物富集铁的轻同位素; $\text{Fe(III)}_{\text{reac}}$ 和 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏值 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{reac}}-\text{Fe(II)}_{\text{aq}}}$ 始终为 $\sim 3\text{‰}$ 。右图显示铁氧化物表面不同铁原子(i和j)之间的相互反应。被吸附的 Fe(II) 原子(i)输送电子到氧化物的 Fe(III) 原子(j)。第2步,原子i和原子j之间发生同位素平衡

the left side illustrates bacterial reduction of the ferric substrate, either hematite or goethite (not to scale). Some of the aqueous $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ produce sorbs to the oxide surface $[\text{Fe(II)}_{\text{sorb}}]$, and then undergo electron transfer and $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$ atom exchange, producing a reactive layer of $\text{Fe(III)}_{\text{reac}}$ at the oxide surface $[\text{Fe(III)}_{\text{reac}}]$ that has $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios which are higher than those of the initial substrate, balanced by $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ that has $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios which are lower than the initial substrate. The overall isotopic fractionation between $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ and $[\text{Fe(III)}_{\text{reac}}]$ would be approximately -3‰ if it reflects equilibrium fractionation at room temperature. The right side of the figure provides an expanded view of the oxide surface, illustrating interactions between Fe atoms i and j at the oxide surface. In this model, sorbed Fe(II) (atom i) transfers an electron to an Fe(III) atom (j) of the oxide. At the second step, isotopic exchange of atoms i and j occurs

Croal 等(2004)研究了常温无氧环境下光养细菌氧化 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 产生的同位素分馏,结果发现生成物六方针铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 比 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 高 1.5‰ 。 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 形成六方针铁矿事实上有两个过程:① $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 氧化形成 $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$;② $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ 沉淀形成六方针铁矿。由于 $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ 沉淀形成铁氧化物的过程容易发生铁同位素动力学分馏,沉淀物相对 $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ 富集铁的轻同位素 $[\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe(III)}_{\text{aq}}-\text{沉淀物}}]$ 分馏值 $0.2\text{‰} \sim 2.2\text{‰}$, Skulan *et al.*, 2002; Balci *et al.*,

2006; 李津等, 2008, 2012], 所以, 细菌铁氧化作用下 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 氧化形成 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 的铁同位素分馏值 $[\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}}]$ 大概在 2.5‰ 左右。Balci 等 (2006) 研究了酸性条件和氧化亚铁硫杆菌作用下 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 氧化形成 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 过程产生铁同位素分馏, 结果表明 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的分馏值 $[\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}-\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}}]$ 为 2.2‰ 或 2.9‰。这一分馏结果与无生物参与实验条件下、或理论预测的 $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 之间的平衡分馏值相似 (Anbar *et al.*, 2005; Balci *et al.*, 2006)。

因此, 不管是异化铁还原作用还是细菌铁氧化作用, 这些过程虽然有生物参与, 但生物只起到促进反应发生的催化作用; 事实上, 这些反应过程中, 铁并没有真正进入生物细胞体内, 铁只是提供或接受电子, 这些过程所产生的铁同位素分馏值和无生物参与氧化还原过程产生的铁同位素分馏值相同。

3 生物吸收过程的铁同位素地球化学行为

异化铁还原作用和细菌铁氧化作用是生物参与过程, 铁只是提供或接受电子, 并没有真正进入生物细胞体内。更加实质性的生物过程是受生物控制的过程 (biologically controlled process), 铁真正进入细胞体内。

不同的生物对铁具有不同的吸收机制, 包括微生物、植物、动物和人。

3.1 微生物吸收过程中的铁同位素分馏

前人对微生物吸收铁过程的铁同位素地球化学行为已开展了初步的研究工作。Azotobacter vinelandii (维涅兰德固氮菌) 吸收铁用以合成铁氧化还原蛋白 (ferredoxin-I, AvFDI), 该蛋白中的铁主要以 $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ 和 $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ 铁硫簇的形式存在 (Vazquez *et al.*, 1994)。Zhu 等 (2002) 的实验研究发现, Azotobacter vinelandii 吸收铁的过程中, 相对于培养液 FeCl_3 , 铁氧化还原蛋白 (AvFDI) 相对富集铁的轻同位素, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{铁氧化还原蛋白}-\text{FeCl}_3} = -0.90\text{‰}$ 。这一过程的铁同位素分馏可能受铁价态转变的控制。

趋磁细菌可以吸收铁并在细胞内合成磁铁矿, 该细菌通常生活在低氧环境中, 在海水和淡水环境中普遍存在, 并且在地球历史中也可能普遍存在 (Bazylinski and Moskowitz, 1997)。Mandernack 等

(1999) 研究了趋磁细菌在细胞内形成磁铁矿过程的铁同位素分馏。研究发现, 趋磁细菌细胞体内形成的磁铁矿和原始溶液 FeCl_3 相比, 铁同位素组成在测试精度范围内一致, 表明这一过程并没有产生铁同位素分馏。原因可能是, 趋磁细菌的细胞形成磁铁矿所消耗铁的速度远大于溶液中铁离子接触到细菌细胞壁的速度, 在这种情况下, 细胞将吸收所有附着在细胞外壁上的铁离子而不产生同位素的分馏。

因此, 微生物吸收过程轻的铁同位素优先被吸收或者不发生铁同位素分馏, 铁同位素分馏情况与不同生物种类不同的吸收形式有关。

3.2 植物吸收过程中的铁同位素分馏

铁是植物的必需营养元素。植物吸收和运输铁的过程包括: ① 在根际部位由植物的根从土壤中吸收溶解的铁, 这一过程中铁从土壤中通过根细胞的质外体、细胞壁、细胞膜, 进入细胞质; ② 根部细胞吸收的铁通过木质部运输进入茎、叶、花、果实等部位 (图 3)。根据植物吸收铁的方式不同, 可将植物分为机理 I 植物 (Strategy I plants) 和机理 II 植物 (Strategy II plants) 两类 (见下文)。总体上, 机理 I 植物相对土壤明显富集铁轻同位素, 而机理 II 植物与土壤的铁同位素组成类似 (Guelke *et al.*, 2007, 2012; Kiczka *et al.*, 2010; Zhu and Li, 2011; 李世珍, 2011)。植物的这一铁同位素组成特征主要由根部吸收过程的同位素分馏所控制。

土壤中的铁含量较高, 但是它主要是以不溶态, 比如以氢氧化物、氧化物和其它沉淀的化合物等形态存在, 而能被植物吸收利用的可溶态铁只占土壤总铁含量的一小部分。植物根部吸收铁有两种方式 (图 3): ① 双子叶植物和非禾本科的单子叶植物 (例如大豆、豌豆) 释放质子 (H^+) 到根际, 从而促进了土壤中氢氧化物的溶解, 同时分泌一种膜结合酶, 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 进行吸收 (这类植物称为机理 I 植物)。由于这一过程中发生了还原反应, 使得植物根部的铁吸收过程铁同位素发生明显分馏, 铁的轻同位素优先进入植物体; ② 禾本科植物 (例如小麦、玉米) 通过分泌一种特殊的化合物 (也称植物铁载体), 此物质可络合土壤中的 Fe^{3+} , 并把铁运输到细胞内 (这类植物称为机理 II 植物)。这一过程中铁化学键发生变化但价态不变, 铁同位素不发生明显分馏。

3.3 动物和人体吸收过程中的铁同位素分馏

相对于植物或者地壳平均值, 动物和人体的铁同位素组成明显富集铁的轻同位素, 并且随着食物

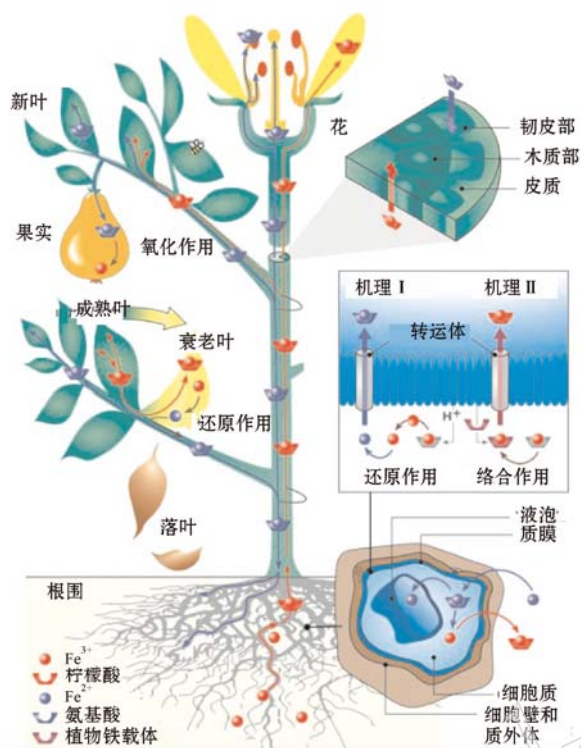


图3 高等植物铁吸收和运输过程示意图

(引自 von Blanckenburg *et al.*, 2009)Fig. 3 Fe uptake and translocation pathways in higher plants (after von Blanckenburg *et al.*, 2009)

链的发生, 铁的轻同位素富集趋势越明显 (Zhu *et al.*, 2002; Walczyk and von Blanckenburg, 2002, 2005)。

人或高等动物通过消化系统(主要是肠道)从食物中吸收铁, 这一过程中的铁同位素分馏行为是人或动物体铁同位素组成的主要控制因素。食物的铁由肠上皮细胞吸收进入血液(图4, Hotz *et al.*, 2011)。食物中的铁有两种赋存形式, 肉类食物为亚铁血红素铁(Heme-iron), 铁以+2价的形式存在; 植物类食物为非血红素类铁(Non-heme-iron), 铁以+3价的形式存在。亚铁血红素铁通过内吞作用进入上皮细胞, 然后在血红素加氧酶的作用下铁被释放出来, 这一过程中铁始终以+2价形式存在, 铁同位素分馏不明显(Bullen and Walczyk, 2009; Hotz *et al.*, 2011)。非血红素类铁的铁需要还原成+2价以后才可以通过二价金属转运体带上皮细胞, 这一过程铁的价态发生改变, 铁同位素发生明显分馏, 铁的轻同位素优先被吸收(Bullen and Walczyk, 2009; Hotz *et al.*, 2011)。上皮细胞吸收的铁随后通过铁调节蛋白输送进入血液或者以铁蛋白的形式存储下来。

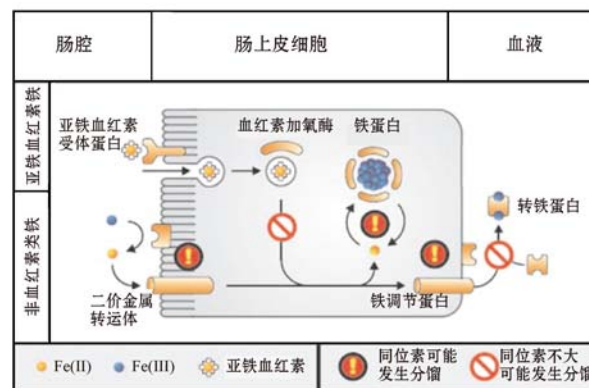


图4 肠道对食物铁吸收过程示意图

(引自 Bullen and Walczyk, 2009)

Fig. 4 Transfer of Fe from foods through the intestinal mucosa into blood (after Bullen and Walczyk, 2009)

所以总体上, 肠道吸收过程发生铁同位素分馏, 铁的轻同位素被吸收。

3.4 小结

生物通过改变无机界中铁的赋存形式来吸收铁, 这一过程中铁同位素的分馏作用实质上是由铁的化学键改变或价态改变所控制。当价态不发生改变, 只是化学键类型的改变时, 铁同位素不发生明显分馏, 当价态发生改变时, 铁同位素发生明显分馏, 这与无机的铁同位素分馏规律一致。

4 应用

由于铁是生物的重要组成元素, 并且铁同位素在生物过程中可以发生明显的分馏, 因而具有许多潜在的应用。例如, 生物倾向于吸收铁的轻同位素, 生物体的铁同位素组成会受食物铁同位素组成所影响。研究表明, 食草动物和食肉动物的骨骼具有不同的铁同位素组成, 因此, 铁同位素可以用于判断死亡生物的食谱, 在古食谱、古生态学的研究中可能具有一定的应用潜力(Jaouen *et al.*, 2013)。此外, 铁同位素在生物医学中也显示出较大的应用潜力。由于血液的铁同位素组成与肠道的吸收有关, 利用血液铁同位素的测定有可能用于肠道铁吸收功能病变的检测。该应用例子介绍见下文。

4.1 血液的铁同位素组成与疾病预测

铁是人体的必需元素, 是血液中氧气输送、肌肉组织的氧气存储等生命活动所必不可少的。人体的铁含量大约有3g, 大部分分布在血红细胞(~65%)

中,部分贮存在肝脏等“缓冲”器官中(10%~25%)。人体每日需要摄入约1 mg的铁,主要通过肠部吸收铁,饮食中的铁有10%~30%会被吸收;相应的,人体排泄或流失的铁约1 mg,不到人体总铁的0.05%。当体内缺铁时,肠部吸收铁的能力增加,肝脏中的铁释放到血液中;当体内铁充足时,肠部吸收的铁含量减少,多余的铁存储在肝脏中。通过肠部的铁吸收、肝脏铁的存储或释放、铁的流失,使得人体内的铁保持平衡。如果肠部铁吸收调节异常,铁吸收率比正常人高,随着年纪增长,铁在人体内持续累积,严重到一定程度后伤及组织而有多种并发症,包括肝脏纤维化、硬化、甚至肝癌,胰脏无法分泌胰岛素而成糖尿病等,即所谓的“血铁沉积症”。如果人体肠部铁吸收持续过少,体内将会缺铁,发生“缺铁性贫血”。由于人体每天吸收铁的量非常微小,并且即使在同一天内,饮食铁的吸收率可以从1%~100%之间变化,目前仍然没有一种常规可靠的技术方法可以对铁吸收功能异常进行有效的检测。而铁同位素测试技术的发展有望解决这一问题。

研究表明,人体血液的铁同位素组成相对IRMM-014明显富集铁的轻同位素, $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为-3.1‰~-2.0‰,其中女性的血液要比男性的血液略微富集铁的重同位素(Walczyk and von Blanckenburg, 2002, 2005; Albarède *et al.*, 2011)。血液的铁同位素组成并非受食物的铁同位素直接控制,因为食物的铁同位素组成明显比血液要富集铁的重同位素,食物的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 范围为-2.5‰~0‰,平均为-0.8‰~-0.5‰(von Blanckenburg *et al.*, 2013)。人体的铁流失也不是血液明显富集铁的轻同位素的主要控制因素,人体流失铁(尿、头发、指甲、血液等)的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 范围为-3.5‰~-0.5‰。研究表明,肠部铁吸收过程中,铁的轻同位素被优先吸收,这一过程的铁同位素分馏是造成人体血液明显富集铁的轻同位素的主要控制因素。而肠部铁吸收率不同,食物铁和吸收铁之间的铁同位素差异也不同(类似于瑞利分馏模式),进而影响血液的铁同位素组成。这也解释了男性和女性血液铁同位素组成不同的原因,女性由于会有月经失血,铁流失更多,相应的,肠部铁吸收率更高,其血液的铁同位素组成比男性的略微偏重(von Heghe *et al.*, 2014)。

由于人体每天吸收或流失的铁相对人体内的总铁来说微乎其微(<0.05%),血液的铁同位素组成不大可能由短期的变化造成,而反映了长期的铁吸

收效应。因此,血液的铁同位素研究有可能用于检测人体肠部铁吸收功能(Bullen and Walczyk, 2009; Hotz and Walczyk, 2013)。前人的研究表明,患有遗传性血色素沉着症的病人(肠部铁吸收率高于正常值),其血液比正常人富集铁的重同位素,并且血液的铁同位素组成与病情有关,病情越重,铁同位素组成越重(Krayenbuehl, 2005)。

4.2 结语

综上所述,生物过程与无机过程的铁同位素分馏规律类似,都受氧化还原作用以及铁的化学键所控制,氧化还原作用是铁同位素发生分馏的主要因素。因此,铁同位素并非“独特的生物活动示踪剂”。

另一方面,生物过程的铁同位素分馏仍然具有其自身的规律和特点。生物总体上倾向于吸收铁的轻同位素,而且在食物链中随着级别的升高,这种情况越明显;不同的生物过程具有不同的铁同位素分馏特点。因此,铁同位素对于研究生物圈或生物体内部的迁移和循环具有很大潜力。已有的研究表明,铁同位素在检测人体肠道的铁吸收功能,示踪生物的古食谱、古生态系统等方面具有一定的应用潜力。目前,铁同位素的生物地球化学方面的研究仍然较少。可以预见,铁同位素在生物学、医学等方面将会有很大的应用前景。

如何将铁同位素用于示踪生物圈与岩石圈、水圈、大气圈的相互作用,仍需进一步研究。最近的初步研究表明,亚热带海洋表层的海水溶解态铁的铁同位素组成与浮游植物的繁殖量有关,也就是说,表层海水的铁同位素组成可能受生物作用控制(Ellwood *et al.*, 2015)。由于海洋铁的生物化学循环影响浮游生物的生长,进而影响大气 CO_2 的吸收与气候变化。因此,通过铁同位素有可能可以示踪铁的生物化学循环,进而更进一步理解生物圈与岩石圈、水圈、大气圈的相互作用。

致谢 两位评审专家对本文提出了许多有益的修改意见,在此表示诚挚的感谢。

References

- Akai J, Akai K, Ito M, *et al.* 1999. Biologically induced iron-ore at Gunma iron mine, Japan[J]. *American Mineralogist*, 84: 171~182.
- Albarède F, Telouk P, Lamboux A, *et al.* 2011. Isotopic evidence of unaccounted for Fe and Cu erythropoietic pathways[J]. *Metal-*

- lomics, 3(9): 926~933.
- Anbar A, Jarzecki A and Spiro T. 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: Implications for iron stable isotope geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 825~837.
- Anbar A, Roe J, Barling J, *et al.* 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes[J]. *Science*, 288(5463): 126~128.
- Bazylinski D A and Moskowitz B M. 1997. Microbial biomineralization of magnetic iron minerals: microbiology, magnetism and environmental significance[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 35(1): 181~223.
- Balci N, Bullen T D, Witte-Lien K, *et al.* 2006. Iron isotope fractionation during microbially stimulated $\text{Fe}(\text{II})$ oxidation and $\text{Fe}(\text{III})$ precipitation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3): 622~639.
- Beard B L and Johnson C M. 1999. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11~12): 1653~1660.
- Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, *et al.* 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe[J]. *Chemical Geology*, 195: 87~117.
- Benz M, Brune A and Schink B. 1998. Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemoheterotrophic nitrate-reducing bacteria[J]. *Archives of Microbiology*, 169(2): 159~165.
- Bergquist B A and Boyle E A. 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1~2): 54~68.
- Bullen T D and Walczyk T. 2009. Environmental and Biomedical Applications of Natural Metal Stable Isotope Variations[J]. *Elements*, 5(6): 381~385.
- Croal L R, Johnson C M, Beard B L, *et al.* 2004. Iron isotope fractionation by $\text{Fe}(\text{II})$ -oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6): 1227~1242.
- Crosby H A, Johnson C M, Roden E E, *et al.* 2005. Coupled $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ electron and atom exchange as a mechanism for Fe isotope fractionation during dissimilatory iron oxide reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 39(17): 6698~6704.
- Crosby H A, Roden E E, Johnson C M, *et al.* 2007. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory $\text{Fe}(\text{III})$ reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfurreducens* [J]. *Geobiology*, 5(2): 169~189.
- Edwards K J, Bond P L, Gihring T M, *et al.* 2000. An archaeal iron-oxidizing extreme acidophile important in acid mine drainage[J]. *Science*, 287(5459): 1796~1799.
- Ellwood M J, Hutchins D A, Lohan M C, *et al.* 2015. Iron stable isotopes track pelagic iron cycling during a subtropical phytoplankton bloom[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(1): 15~20.
- Guelke M and von Blanckenburg F. 2007. Fractionation of stable iron isotopes in higher plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 41(6): 1896~1901.
- Guelke M and von Blanckenburg F. 2012. Fe isotope fractionation caused by translocation of iron during growth of bean and oat as models of strategy I and II plants[J]. *Plant and Soil*, 352(1~2): 217~231.
- Hotz K, Augsburg H and Walczyk T. 2011. Isotopic signatures of iron in body tissues as a potential biomarker for iron metabolism[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(7): 1347.
- Hotz K and Walczyk T. 2013. Natural iron isotopic composition of blood is an indicator of dietary iron absorption efficiency in humans[J]. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 18(1): 1~7.
- Icopini G, Anbar A, Ruebush S, *et al.* 2004. Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron: the importance of adsorption[J]. *Geology*, 32(3): 205~208.
- Jaouen K, Pons M L and Balter V. 2013. Iron, copper and zinc isotopic fractionation up mammal trophic chains[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 374: 164~172.
- Johnson C M, Roden E E, Welch S A, *et al.* 2005. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 963~993.
- Kiczka M, Wiederhold J G, Kraemer S M, *et al.* 2010. Iron Isotope Fractionation during Fe Uptake and Translocation in Alpine Plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(16): 6144~6150.
- Krayenbuhl P A. 2005. Hereditary hemochromatosis is reflected in the iron isotope composition of blood[J]. *Blood*, 105(10): 3812~3816.
- Ledin M. 2000. Accumulation of metals by microorganisms-processes and importance for soil systems[J]. *Earth-Science Reviews*, 51(1): 1~31.
- Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. Fe isotope fractionation during low temperature process[J]. *Acta Petrol. et Miner.*, 27(4): 305~316(in Chinese with English abstract).

- Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2012. Equilibrium fractionation of Fe isotopes during Fe(III) hydrolysis[J]. *Acta Petrol. et Miner.*, 31(6): 891~896(in Chinese with English abstract).
- Li Shizhen. 2011. Fractionation of Cu, Zn and Fe isotopes during absorption and transportation in higher plants[D]. Beijing: Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English abstract).
- Lovley D R, Holmes D E and Nevin K P. 2004. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction[J]. *Advances in Microbial Physiology*, 49: 219~286.
- Mandernack K W, Bazylinski D A, Shanks W C, *et al.* 1999. Oxygen and iron isotope studies of magnetite produced by magnetotactic bacteria[J]. *Science*, 285(5435): 1892~1896.
- Marschner H. 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants[M]. London: Academic Press.
- Martin J H. 1990. Glacial interglacial CO_2 change: The iron hypothesis [J]. *Paleoceanography*, 5(1): 1~13.
- Percak-Dennett E M, Beard B L, Xu H, *et al.* 2011. Iron isotope fractionation during microbial dissimilatory iron oxide reduction in simulated Archean seawater[J]. *Geobiology*, 9(3): 205~220.
- Skulan J L, Beard B L and Johnson C M. 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17): 2995~3015.
- Tangalos G E, Beard B L, Johnson C M, *et al.* 2010. Microbial production of isotopically light iron(II) in a modern chemically precipitated sediment and implications for isotopic variations in ancient rocks[J]. *Geobiology*, 8(3): 197~208.
- Thamdrup B. 2000. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments[A]. *Advances in Microbial Ecology*[C]. Springer, 41~84.
- Vargas M, Kashefi K, Blunt-Harris E L, *et al.* 1998. Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early Earth[J]. *Nature*, 395(6697): 65~67.
- van Heghe L, Deltombe O, Delanghe J, *et al.* 2014. The influence of menstrual blood loss and age on the isotopic composition of Cu, Fe and Zn in human whole blood[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(3): 478~482.
- Vazquez A, Shen B, Negaard K, *et al.* 1994. Overexpression of Ferredoxin I in *Azotobacter vinelandii*[J]. *Protein Expression and Purification*, 5(1): 96~102.
- von Blanckenburg F, Noordmann J and Guelke-Stelling M. 2013. The iron stable isotope fingerprint of the human diet[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(49): 11893~11899.
- von Blanckenburg F, von Wirén N, Guelke M, *et al.* 2009. Fractionation of metal stable isotopes by higher plants[J]. *Elements*, 5(6): 375~380.
- Walczyk T and von Blanckenburg F. 2002. Natural iron isotope variations in human blood[J]. *Science*, 295(5562): 2065~2066.
- Walczyk T and von Blanckenburg F. 2005. Deciphering the iron isotope message of the human body[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2): 117~134.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 200(1~2): 47~62.
- Zhu X K and Li S Z. 2011. Isotope fractionation of transition metals by higher plants[A]. *Goldschmidt Conference Abstracts*[C]. 2279.

附中文参考文献

- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 低温环境下铁同位素分馏的若干重要过程[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 305~316.
- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2012. Fe(III) 水解过程中的 Fe 同位素分馏研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 31(6): 891~896.
- 李世珍. 2011. 铜锌铁在植物吸收及运输过程中同位素分馏研究[D]. 北京: 中国地质科学院地质研究所.